

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Oktober 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/092949 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 63/78**,
63/80, 63/88, B65D 1/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005462

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2004 (21.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 015 515.1 28. März 2004 (28.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **ZIMMER AG** [DE/DE]; Borsigallee 1, 60388 Frank-
furt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OTTO, Brigitta**;
Bergstrasse 6a, 14715 Milow (DE). **BACHMANN, Hol-
ger**; Sandstrasse 21a, 64331 Weiterstadt (DE).

(74) Anwalt: **MEYER-DULHEUER, Karl-Hermann**; Met-
zlerstrasse 27, 60594 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF HIGHLY CONDENSED POLYESTER GRANULATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHKONDENSIERTEM POLYESTERGRANULAT

(57) Abstract: The invention relates to latent-heat crystallised polyester and copolyester with a crystallisation degree of > 38 %, the production and use thereof for the production of polyester moulded bodies, whereby said granulate either, without prior addition of additives, or further cooling, is introduced directly into a solid-phase polycondensation reactor, condensed to a higher viscosity and dealdehydised, or, without prior addition of additives, the granulate is dealdehydised and then introduced to the processing to give hollow bodies, or is directly applied to preform production for the production of hollow bodies, whereby before or/and after the polycondensation reactor additives, such as thermal stabilisers and/or acetaldehyde reducing-additives are added.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft latentwärmekristallisierte Polyester und Copolyester mit einem Kristallisationsgrad > 38%, deren Herstellung sowie deren Verwendung zum Herstellen von Polyesterformkörpern, wobei dieses Granulat entweder - ohne vorherige Additivierung und ohne weitere Abkühlung direkt in einen Festphasenpolykondensationsreaktor gefördert und auf eine höhere Viskosität aufkondensiert und entaldehydisiert wird, oder - ohne vorherige Additivierung das Granulat einer Dealdehydisierung und anschliessend der Verarbeitung zu Hohlkörpern zugeführt wird oder - direkt in der Vorformlingsherstellung zur Herstellung von Hohlkörpern eingesetzt wird, wobei vor oder/und nach dem Polykondensationsreaktor Additive, zum Beispiel Thermostabilisatoren/Acetaldehydreduzierende Additive zugemischt werden.



WO 2005/092949 A1

Verfahren zur Herstellung von hochkondensiertem Polyestergranulat

5

Die Erfindung betrifft latentwärmekristallisierte Polyester und Copolyester sowie deren Verwendung zum Herstellen von Polyesterformkörpern.

Die bekannten aromatischen Polyester oder Copolyester, insbesondere

- 10 Polyethylenterephthalat und dessen Copolymere mit geringen Anteilen von beispielsweise Isophthalsäure oder Cyclohexandimethanol, Polybutylenterephthalat und deren Copolyestern, Polytrimethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat und deren Copolyestern, die als Ausgangsmaterial für Fasern, Filme, Folien und Verpackungen dienen, werden nach einer Schmelzpolykondensation zu Granulaten mittlerer
- 15 Viskosität verarbeitet. Zur Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden alle diese Polyester und Copolyester allgemein als Polyester bezeichnet.

- Der mittlere Polykondensationsgrad, ausgedrückt in der Intrinsischen Viskosität (I.V.), bewegt sich bei Polyethylenterephthalat und seinen entsprechend niedrig modifizierten
- 20 Copolyestern nach der Schmelzpolykondensation im Bereich zwischen 0,30 – 0,90 dl/g. Es handelt sich hierbei um teilkristallines Granulat mit Kristallisationsgraden bis zu 9 %. Da die Herstellung von Granulaten mit einer I.V. über 0,65 dl/g, insbesondere in konventionellen Autoklaven, kaum möglich ist und hohe Viskositäten > 0,80 dl/g eine wesentliche Kapazitätseinschränkung in der Schmelzpolykondensation nach sich
- 25 ziehen und außerdem die Polyester für Lebensmittelverpackungen einen sehr niedrigen Acetaldehydgehalt erfordern, wird nach dem Stand der Technik eine Festphasenpolykondensation („solid state polycondensation“, SSP) mit vorangestellter Kristallisation angeschlossen, die zu einer Erhöhung der I.V. im allgemeinen um 0,05 – 0,4 dl/g und zu einer Absenkung des Acetaldehydgehaltes von etwa 25 – 100 ppm auf
- 30 Werte unter 1 ppm im PET (Polyethylenterephthalat) führt. Die dem eigentlichen SSP-Reaktor vorangehenden Vor- und Kristallisationsreaktoren dienen vor allem dazu, Verklebungen der Granulate untereinander im SSP-Reaktor zu vermeiden. Der Kristallisationsgrad wird auf Werte zwischen 40 – 52 % nach den Kristallisationsstufen angehoben, bei unwesentlich veränderter I.V. und unter Verringerung des
- 35 Acetaldehydgehaltes auf unter 10 ppm. Der Kristallisationsprozess findet von außen

nach innen statt. Die Kristallinität ist folglich in den Randbereichen der Teilchen größer als in der Mitte der Teilchen.

- 5 Im SSP-Reaktor wird die mittlere Viskosität derart angehoben, dass die für das entsprechende Anwendungsgebiet notwendigen Festigkeiten erreicht werden, der Acetaldehydgehalt bei Lebensmittelverpackungen entsprechend den Anforderungen abgesenkt und der austretende Oligomerenanteil auf ein Mindestmass reduziert wird. Es ist ebenfalls wichtig, dass der noch als Vinylester gebundene Acetaldehyd, auch als
- 10 Depotaldehyd bezeichnet, soweit abgebaut wird, dass bei der Verarbeitung des Polyestergranulates zu Verpackungen, insbesondere zu Polyesterflaschen nach dem Streckblas- und Spritzstreckblasverfahren im Polyester nur eine minimale Acetaldehydmenge nachgebildet wird.
- 15 Verarbeiter dieses Granulates sind vor allem Hersteller von Hohlkörpern. Häufig werden in nach dem Spritzgußverfahren arbeitenden Preformmaschinen Vorformlinge, sogenannte Preforms, hergestellt, aus denen wiederum in einem weiteren Schritt Polyesterflaschen in einem Blasformverfahren produziert werden. Auch andere Formgebungen für Polyestergranulat, beispielsweise in Maschinen zur Film- und
- 20 Folienherstellung sind möglich.

- Für die Granulierung von Kunststoffen ist zum Beispiel das Verfahren der Stranggranulation in den Markt eingeführt. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass in kontinuierlicher Betriebsweise relativ lange Kunststoffstränge durch eine
- 25 Lochplatte gepresst und anschließend frei hängend nach einer kurzen Transportstrecke durch Luft durch ein Wasserbad hindurchgeleitet werden. Wegen der geringen Oberfläche eines Kunststoffstranges im Vergleich zum Granulat kann hierbei eine Wasseraufnahme in engen Grenzen gehalten werden. Die abgekühlten Stränge werden getrocknet und einem Granulator zugeführt. Bei diesem Verfahren erfolgt die
- 30 Granulierung im festen Zustand. Im Anschluss daran findet üblicherweise eine nochmalige Trocknung statt, beschrieben beispielsweise in DE 43 14 162 oder im Kunststoffhandbuch. Bei Nutzung dieses Granulierverfahrens ist die Möglichkeit einer starken punktuellen Temperaturerhöhung im Strang und somit erhöhter Abbauerscheinungen im Polymer und ungleichmäßigen Kristallisationsgrade von Chip

zu Chip sehr groß. Bei dieser Technologie findet die Abkühlung im Chip von außen nach innen statt

- Eine weitere Möglichkeit der Granulierung von Polymerschmelze nach der
- 5 Polykondensation ist heute vor allem die Unterwassergranulation, wobei die Schmelze direkt nach Austritt aus Düsen / Lochplatten des Granulators in einer anschließenden Wasserkammer mit Schneidmessern abgetrennt wird. Die abgetrennten Granulate sind noch plastisch und verformen sich durch die Oberflächenspannung beim Abschrecken im kalten Wasser, wobei die Abkühlung ebenfalls von außen nach innen stattfindet und
- 10 nehmen eine annähernd runde bis linsenförmige Kontur an. Die abgekühlten Granulate werden mit dem Wasserstrom in einem Wasserabscheider von diesem getrennt und getrocknet und dann in Big Bags verpackt oder in Silos zur Weiterverarbeitung gefördert (DE 35 41 500, DE 199 14 116, EP 0 432 427, DE 37 02 841). Dieses Verfahren zeichnet sich durch das Prinzip der Trocknung durch Eigenwärme aus.
- 15 Die auf diese Weise hergestellten Chips weisen einen gleichmäßigen Kristallisationsgrad unter 10 % auf.

- In US 4,436,782 wird wiederum ein Verfahren zur Granulierung und Weiterbehandlung von PET zu Pellets beschrieben, in dem bei Temperaturen zwischen 260 °C und 280 °C
- 20 ein Oligomergemisch der Viskosität von 0,08 – 0,15 durch Düsen gepresst wird, so dass Tropfen entstehen, die durch einen Kühlbereich mit Inertgasatmosphäre in ein Wasserbad oder auf ein Transportband fallen und die Tropfen zu amorphen Pellets erstarren. Auch in diesem Verfahren entstehen Pellets mit einem hohen Anteil amorpher Strukturen.

- 25 Bei allen beschriebenen Verfahren werden Granulate mit niedrigem Kristallisationsgrad, üblicherweise unterhalb 12 %, erhalten. Um die Kristallinität der polymeren Granulate zum Beispiel als Vorstufe zur SSP zu erhöhen, sind bekanntermaßen kostenintensive Reaktionsstufen notwendig. Hohe Betriebskosten entstehen unter anderem dadurch,
- 30 daß die mit Umgebungstemperatur ankommenden Granulate zuerst auf die Kristallisationstemperatur aufgeheizt werden müssen.

- In WO 01/81450 wird ein Verfahren und Vorrichtung zur Vertropfung von Vorprodukten thermoplastischer Polyester und Copolyester beschrieben, der den Nachteil der oben
- 35 beschriebenen Granulierverfahren die Kristallinität betreffend überwindet, eine

Verfahrensverkürzung herkömmlicher Granulierverfahren beschreibt und auf bisher bekannten Verfahrensschritten und Vorrichtungen aufbaut, um oberflächenkristallisierte, vertropfte Vorprodukte in Form von Monomeren, Oligomeren, Monomer-Glykolkemischen oder von teilweise polykondensierten Materialien herzustellen. Dazu wird das Produkt in ein gasförmiges Medium eingebracht, wobei das gasförmige Medium nach dem Eintritt des vertropften Vorproduktes in das gasförmige Medium den Kristallisationsvorgang des Vorproduktes beschleunigt und den Kristallisationszustand beschleunigt herbeiführt, indem es das vertropfte Vorprodukt auf einer Temperatur > 100 °C und unter seinem Schmelzpunkt für einen begrenzten Zeitraum hält, bis eine ausreichende Kristallisation in der Oberfläche des Tropfens abgeschlossen ist. Auch hier liegt also eine stärker kristallisierte Außenschicht vor. Damit wird eine nicht klebende Oberfläche erhalten, die eine unmittelbare Weiterbehandlung zu hochpolymerem Polykondensat verspricht. Ein derart hergestelltes Material hält den notwendigen mechanischen Belastungen nur bedingt stand. Die Sprödigkeit gegenüber einem amorphen Chips nimmt zu. Ein weiterer Nachteil dieser Kristallinitäts erzeugung im niedrigmolekularen Bereich ist ein nach der abgeschlossenen SSP vollkommen durchkristallisierter Chip mit starr ausgerichteten Kristallstrukturen, zu deren Zerstörung während des Aufschmelzvorganges bei der Herstellung beispielsweise von Preforms im Spritzgießverfahren ungleich höhere Energie aufgewendet werden muß. Durch die notwendige hohe Aufschmelztemperatur von mindestens etwa 300 °C steigt die Acetaldehydformation in den Preforms stark an und die Qualität verschlechtert sich, vor allem auch durch verstärkte Abbaureaktionen. Außerdem besteht die Gefahr, dass der Ablauf der SSP durch die Unbeweglichkeit der Kettenenden beim Ansteigen der Viskosität behindert oder sogar gestoppt wird.

Ein weiteres Granulierverfahren zur Herstellung von kristallisierten Chips während des Granulationsprozesses wird in WO 01/05566 beschrieben. Schmelzefflüssige, aus Düsen austretende Kunststoffstränge werden unmittelbar in einem temperierten flüssigen Medium auf einer Kristallisationsstrecke teilkristallisiert, wobei in diesem flüssigen Medium Temperaturen über der Glasübergangstemperatur der Kunststoffstränge gehalten werden. Im Anschluß an die Kristallisationsstrecke folgt die Granulier Vorrichtung. Durch die Kristallisation im Mantel des Kunststoffes ist eine ausreichende Festigkeit vorhanden, um anschließend nach kurzer Temperierungsstrecke in der Granulieranlage ohne vorherige Trocknung die Kunststoffstränge zu Pellets zu zerteilen. Auch hier liegt also eine stärker kristallisierte

Außenschicht vor. Nachteilig ist, dass nach der Granulierung der Kunststoffe ein Gemisch aus Granulat und flüssigem Medium vorliegt, und somit mit bekannten Mitteln eine Trocknung der Granulate vorgenommen werden muss.

- 5 Weiterhin wird in einer noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung, Aktenzeichen DE 103 49 016, „Verfahren zur Herstellung von Kunststoffgranulat“, beschrieben, dass direkt nach einer Unterwassergranulation die gerade hergestellten Pellets sehr schnell vom Wasser befreit werden und unter Nutzung der Eigenwärme trocknen und kristallisieren. Um ein Verkleben der Chips zu vermeiden, werden die
- 10 Pellets unmittelbar nach dem Abschleudern des Wassers über einen Vibrations- oder Schwingförderer nach einer ausreichenden Verweildauer zu einer nachgeschalteten Abfüllanlage oder einer Weiterverarbeitungsanlage gefördert. Mit dieser Technologie erfolgt der Kristallisationsvorgang von innen nach außen im Pellet, womit eine gleichmäßigere Kristallisation über den Durchmesser des Granulates erreicht wird.

15

- Ein solches Verfahren wird im Folgenden als Latentwärmekristallisationsverfahren bezeichnet. Neben dem in DE 103 49 016 beschriebenen Verfahren werden unter Latentwärmekristallisationsverfahren aber auch alle übrigen Verfahren verstanden, bei denen die Kristallisation ausschließlich unter Nutzung der Eigenwärme aus dem
- 20 Schmelzzustand des Polymers erfolgt. Dies bedeutet, daß den Pellets zwischen der Granulation und der nachgeschalteten Abfüllanlage oder Weiterverarbeitungsanlage keine Wärme von außen zugeführt wird. Die Vermeidung einer Wärmezufuhr von außen erfordert, daß alle die Pellets berührenden Medien entweder die gleiche oder eine niedrigere Temperatur als die aktuelle Pelletoberfläche aufweisen müssen. Ist die
- 25 Temperatur dieser Medien jedoch zu niedrig, so wird den Pellets zuviel Wärme entzogen und die gewünschte Latentwärmekristallisation kann nicht mehr in ausreichendem Maß stattfinden. Die grundlegenden Verfahrensprinzipien können der DE 103 49 016 entnommen werden.

- 30 Ein aus einem Latentwärmekristallisationsverfahren erhaltenes Granulat kann sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Diese hängen außer von den Betriebsbedingungen im Latentwärmekristallisationsverfahren selbst auch von den Eigenschaften der Polymerschmelze, im Falle von Polyestern beispielsweise vom Polymerisationsgrad, der intrinsischen Viskosität (I.V.) und dem Acetaldehydgehalt ab.
- 35 Die geforderten Eigenschaften werden maßgeblich vom beabsichtigten

Verwendungszweck des latentwärmekristallisierten Granulates bestimmt, da sie direkte Auswirkungen auf die nachfolgenden Verarbeitungsschritte haben.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Granulate aus hochviskosen
5 aromatischen Polyestern und deren Copolymeren zur Verfügung zu stellen, die sich mit geringen Investitions- und Betriebskosten herstellen lassen, für die problemlose Weiterverarbeitung zu Hohlkörpern geeignet sind und gleichzeitig die besonders hohen Qualitätsansprüche an den Polyester für Hohlkörper, insbesondere für Behälter für die Abfüllung für Lebensmittel und hier insbesondere für Getränkeflaschen, erfüllen.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Herstellung von Polyestern in einem Schmelzopolykondensationsreaktor für die Herstellung von hohen Intrinsic Viskositäten, dem schonenden Weitertransport der Schmelze zu einem Granulator, in
15 dem mittels Latentwärmekristallisationsverfahren ein Granulat mit einem Kristallisationsgrad > 38 % erzeugt wird.

Als nachfolgende Verarbeitungsschritte kommen alle Verfahren in Betracht, in denen Polyestergranulate eingesetzt werden. Dies können neben der bereits beschriebenen
20 Festphasenpolykondensation (SSP) auch Verfahren sein, die hauptsächlich zur Entaldehydisierung von Polyestergranulat mit einer bereits ausreichend hohen I.V. dienen (Festphasentaldehydisierung, DAH) oder auch Verformungsverfahren, in denen beispielsweise Vorformlinge für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen, sogenannte Preforms, direkt aus dem Granulat hergestellt werden. Im letztgenannten
25 Verfahren muß das Granulat bereits direkt nach der Latentwärmekristallisation die für die Verformung notwendige I.V. und den geforderten Acetaldehydgehalt aufweisen.

Dieses Granulat kann ohne Auftreten von Verklebungen entweder

30 A. ohne vorherige Additivierung und ohne weitere Abkühlung direkt in einen Festphasenpolykondensationsreaktor gefördert und auf eine höhere Viskosität aufkondensiert und entaldehydisiert werden oder

- B. ohne vorherige Additivierung das Granulat einer Dealdehydisierung zugeführt und anschließend der Verarbeitung zu Hohlkörpern zugeführt werden oder
- 5 C. direkt in der Vorformlingsherstellung zur Herstellung von Hohlkörpern eingesetzt werden, wobei vor und/oder nach dem Polykondensationsreaktor Additive, zum Beispiel Thermostabilisatoren und/oder Acetaldehyd-reduzierende Additive zugemischt werden.
- 10 Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich latentwärmekristallisierte Granulate für alle genannten Weiterverarbeitungsverfahren besonders gut eignen, wenn die an einem Lichtmikroskop im Polarisationskontrast sichtbaren Mikrostruktureinheiten, sogenannte Sphärolite, im Randbereich, d. h. der äußersten Schicht der Teilchen deutlich kleiner sind als in der Probenmitte, d. h. dem Zentrum der Teilchen. Dies ist auf Mikrofotos, die
- 15 unter den genannten Bedingungen aufgenommen werden, gut zu erkennen (siehe Beispiele). Die Sphärolithe in der Probenmitte haben meist einen maximalen Durchmesser von 20 µm, oftmals deutlich weniger.

- Latentwärmekristallisierte Granulate für alle genannten Weiterverarbeitungsverfahren
- 20 eignen sich überraschenderweise auch gut, wenn im Randbereich der Kristallisationsgrad gleichgroß oder sogar niedriger als in der Probenmitte ist.

- Das vorliegende Verfahren ist geeignet zur Herstellung von Granulaten aromatischer Polyester oder Copolyester mit bestimmtem Kristallinitätsgrad, erhältlich aus einer oder
- 25 mehreren Dicarbonsäuren bzw. deren Methylestern, wie beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 4,4-Bisphenyldicarbonsäure und/oder Dimethylterephthalat und einem oder mehreren Diolen, wie Ethylenglykol, Neopentylglykol und/oder Diethylenglykol.
- Diese Ausgangsverbindungen können in an sich bekannter Weise nach dem
- 30 kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren der Ver- oder Umesterung unter Verwendung von bekannten Katalysatoren mit einer sich anschließenden Polykondensation unter Vakuum zu einer hochviskosen Polyesterschmelze verarbeitet und anschließend nach einem modifizierten Granulationsverfahren granuliert und gleichzeitig kristallisiert werden.

Bei der Latentwärmekristallisation wird die in der Polyesterschmelze vorhandene Eigenwärme zur Kristallisation des Granulates genutzt. Zur Erzielung eines bestimmten Kristallisationsgrades ist entscheidend, dass der Wärmeverlust des in der Schmelzephase erzeugten Granulates bei Transport und Trocknung durch
5 entsprechende Maßnahmen niedrig gehalten wird. Das erfindungsgemäße Produkt der Latentwärmekristallisation hat einen Kristallisationsgrad von mindestens 38%, bevorzugt 38 bis 60 %, besonders bevorzugt 42 bis 55 %. Seine Schmelzeenthalpie („heat of fusion“, HOF) liegt unter 60 kJ/kg, bevorzugt unter 55 kJ/kg. Da die Kristallisation vom Kern zum Mantel innerhalb des Pellets stattfindet und damit die
10 übliche hohe exotherme Wärmeentwicklung während der Kristallisation, die in den üblichen Kristallisationsverfahren stattfindet und zur unerwünschten Agglomeration des Granulates führt, nicht auftritt, verkleben die Granulate untereinander bei der erfindungsgemäßen Verwendung in den nachfolgenden Verarbeitungsschritten nicht.

15 Das auf die beschriebene Weise erzeugte latentwärmekristallisierte Polyestergranulat wird entsprechend der Technologie der vorgeschalteten Polykondensationsanlage weiterverarbeitet.

20 Fig. 1 zeigt die Einsatzmöglichkeiten der Latentwärmekristallisation in verschiedenen Polyestertechnologien.

Fig. 2 zeigt Mikrofotos von der Probenmitte und dem Randbereich eines PET-Chips nach einem 2-stufigen Kristallisationsverfahren nach dem Stand der Technik.

Fig. 3 zeigt Mikrofotos von entsprechenden Stellen eines PET-Chips, der nach einer solchen Kristallisation in einem Standard-SSP-Reaktor weiterbehandelt wurde.

25 Fig. 4 zeigt Mikrofotos von entsprechenden Stellen eines erfindungsgemäßen PET-Chips, der aus einem Latentwärmekristallisationsverfahren erhalten wurde.

Variante A:

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das latentwärmekristallisierte Granulat,
30 das eine Temperatur $> 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugt mindestens 115°C , besonders bevorzugt mindestens 130°C , eine I.V. von mehr als 0,53 dl/g, einen Kristallisationsgrad von mehr als 38 % und einen Acetaldehydgehalt zwischen 20 und 70 ppm, bevorzugt zwischen 20 und 55 ppm aufweist, über eine Fördereinrichtung kontinuierlich und gegebenenfalls über ein Zwischenlagerungssilo direkt in den SSP-Reaktor zur Erhöhung der
35 Kettenlänge des Polymers sowie zur Reduktion des AA-(Acetaldehyd-)Gehaltes

gefördert. Das so hergestellte PET-Granulat entspricht den Marktanforderungen mit Kristallisationsgraden $< 60\%$, bevorzugt $< 55\%$, HOF-Werten < 60 kJ/kg und Acetaldehydgehalten unter 1 ppm. Die I.V.-Einstellung wird den jeweiligen Einsatzgebieten angepasst.

- 5 Da die Temperatur des Granulates bei Eintritt in den SSP-Reaktor deutlich unter den üblichen Werten von Standardkristallisationsanlagen mit $160 - 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegen, wird entweder die übliche Verweilzeit von 8-18 Stunden um 10% erhöht oder die SSP-Temperatur um 2-3 K gegenüber der üblichen Temperatur bei Standardanlagen angehoben oder beide Möglichkeiten werden kombiniert. Da die üblichen
- 10 Zwischenlagerungen und Kristallisationsstufen mit den entsprechenden Betriebskosten weggelassen werden können und eine entsprechende Teilwärme aus der Granulation, die eigentlich noch aus der Schmelze vor der Kristallisation stammt, bis zum SSP-Reaktor erhalten bleibt, bietet dieses Verfahren einen deutlichen ökonomischen Vorteil. Aus diesem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man außerdem eine ausgesprochen
- 15 gleichmäßige Granulatqualität von Chip zu Chip und ebenso innerhalb eines Chips, was zu einer einfacheren und sichereren Verarbeitung zu Preforms und Flaschen führt, da beispielsweise das Aufschmelzverhalten aller Chips im Gegensatz zu Produkten nach dem Stand der Technik wesentlich einheitlicher ist.
- 20 Variante B:
- Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer sich anschließenden Dealdehydisierungsstufe (DAH) der Acetaldehydgehalt des latentwärmekristallisierten Granulates aus Hochviskos-(„DHI“) Polykondensationsanlagen, das eine Temperatur $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt mindestens $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt mindestens $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, eine
- 25 I.V. von mehr als 0,65 dl/g, einen Kristallisationsgrad von mehr als 38 % und einen Acetaldehydgehalt zwischen 20 und 100 ppm, bevorzugt zwischen 30 und 60 ppm aufweist, reduziert und gegebenenfalls die I.V. erhöht. In dieser Stufe wird, wie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 102004010680.0 beschrieben, bei Temperaturen zwischen $190 - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ über eine Verweilzeit von mindestens 5
- 30 Stunden unter geringer mechanischer Störung und mit Stickstoff als Trägergas mit einem gezielt ausgewählten Taupunkt $\leq -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ der AA-Gehalt auf < 1 ppm reduziert und gegebenenfalls die I.V. des Granulates entsprechend dem späteren Einsatzgebiet eingestellt. Die I.V. kann dabei unverändert bleiben oder um bis zu 0,1 dl/g angehoben werden. Das so hergestellte Granulat hat einen AA-Gehalt < 1 ppm und einen
- 35 Kristallisationsgrad $< 55\%$. Die HOF-Werte liegen bei < 55 kJ/kg. Die Kristallstrukturen

sind gegenüber dem Granulat aus Standardprozessen sehr viel aufgelockerter und somit einfacher und energiesparender in der Preformherstellung einsetzbar. Die Acetaldehydrückbildungswerte liegen bei optimalen Maschineneinstellungen um bis zu 15 % unter den Standardwerten. Diese Technologie hat zusätzlich den Vorteil sowohl
5 der Equipment- als auch der Energieeinsparung.

Variante C:

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird durch den Zusatz von marktüblichen acetaldehydreduzierenden Additiven oder Thermostabilisatoren vor und/oder nach dem
10 Schmelzepolykondensationsreaktor und/oder direkt vor der Granulierung in die Schmelze eine Polyesterqualität erzeugt, die (ggf. über eine Einrichtung zum Kühlen des Granulates) direkt zur Weiterverarbeitung, beispielsweise zur Herstellung von Hohlkörpern, eingesetzt werden kann.

Das so hergestellte Granulat hat einen Kristallisationsgrad von mehr als 38 % und einen
15 Acetaldehydgehalt von 0,5 bis 8 ppm, bevorzugt von 0,5 bis 3 ppm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 1 ppm. Die I.V. des Granulates ist entsprechend dem späteren Einsatzgebiet mindestens 0.68 dl/g.

PET-Granulate zur Herstellung von Hohlkörpern werden oft nicht direkt beim
20 Verarbeiter hergestellt. Während Verpackung und Transport können sie daher Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen und müssen daher unmittelbar vor dem Aufschmelzen zur Preformherstellung getrocknet werden. Der Verarbeiter kann dieses Granulat mit verhältnismäßig niedrigem Kristallisationsgrad direkt ohne Verklebungsneigung in seinem Trockner vor der Preformherstellung bei den üblichen
25 Trocknungsparametern zwischen 160 und 180 °C unter Luftstrom über eine Zeit von 4 bis 6 Stunden trocknen. Aufgrund der sehr viel lockereren Kristallstruktur des erfindungsgemäßen latentwärmekristallisierten Granulates erfordert dieser Aufschmelzvorgang in der Preformmaschine einen wesentlich geringeren Energieeinsatz, wodurch der Abbau des PET und somit die AA-Rückbildung niedriger
30 ausfällt und die für Preforms geforderten Acetaldehydgehalte < 8 ppm ohne weiteres eingehalten werden können.

Die Erfindung wird nunmehr anhand einiger, die Erfindung in keiner Weise beschränkender Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Die angegebenen
35 Eigenschaftswerte wurden hierbei wie folgt ermittelt:

Die Intrinsic-Viskosität (I.V.) wurde bei 25 °C an einer Lösung von 500 mg Polyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol (3:2 Gew.-Teile) gemessen.

- 5 Der Acetaldehydgehalt (AA) wurde bestimmt, indem der Acetaldehyd durch Erhitzen in einem geschlossenen Gefäß aus Polyester ausgetrieben wurde und der Acetaldehyd im Gasraum des Gefäßes gaschromatographisch mit dem Head space-Injektionssystem H540 von Perkin Elmer; Trägergas: Stickstoff; Säule: 1,5 m Edelstahl; Füllung: Poropack Q, 80-100 mesh; Probemenge: 2g; Heiztemperatur: 150 °C. Heizdauer: 90
10 min. bestimmt wurde.

Zur Bestimmung des Kristallisationsgrades α (= KTG) wird dreimal die Dichte ρ von 30 Chips in einem Dichtegradienten mit einem Tetrachlorethan/Heptan-Gemisch bei 23 °C ermittelt und berechnet nach

15

$$\alpha = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)}$$

- 20 wobei

die Dichte von 100 % kristallinem PET: $\rho_c = 1,455$ und

die Dichte von amorphem PET: $\rho_a = 1,332$ ist.

- Die Ermittlung der Schmelzenthalpie („Heat of Fusion“; HOF) erfolgte in einem DSC-
25 Gerät der Fa. Mettler entsprechend der ASTM E 793 der American Society for Testing of Materials mit einer Heizrate von 50 K / min von 100 auf 200 °C, 5 min Halten auf dieser Temperatur und anschließend mit einer Heizrate von 10 K / min bis auf 300 °C; die verbrauchte Energie in kJ/kg zu bestimmen ist.

- 30 Zur Aufnahme der Mikrobilder die Chips kalt eingebettet und am Mikrotom auf 10µm Stärke geschnitten. Die Bilder wurden am Lichtmikroskop im Polarisationskontrast erstellt. Detailaufnahmen wurden vom Probenrand und Mitte jeweils mit einem 10er, 20er und 40er Objektiv aufgenommen

35

Beispiele

Alle Beispiele wurden mit kugel- bis linsenförmigem Granulat mit einer durchschnittlichen Masse von 15,5 mg durchgeführt. Der Polyester aus dem letzten Schmelzepolykondensationsreaktor hatte folgende Comonomerzusammensetzung: Comonomer: 2 Gew.% Isophthalsäure (IPA); Diethylenglykolgehalt: 1,4 Gew.-%. Der Katalysatorgehalt betrug 200 ppm Sb in Vergleichsbeispiel 1 und 230 ppm Sb in den Beispielen 2-4.

10 Vergleichsbeispiel 1

Im Beispiel 1 wurden amorphe Chips mit einer I.V. von 0,61 dl/g aus dem Schmelzepolykondensationsverfahren zur Herstellung von leicht modifiziertem PET für die Befüllung von Süßgetränken kristallisiert und festphasenpolykondensiert. Dabei wurden in einem herkömmlichen Unterwassergranulator vom Typ AH 2000 der Fa. BKG Chips mit folgenden Eigenschaften hergestellt: I.V. = 0,61 dl/g, AA-Gehalt = 40 ppm, KTG = 8 %. In einer ersten Kristallisationsstufe, einem Wirbelbettkristallisator mit einer Verweilzeit (VWZ) von 60 min und einer Temperatur von 200°C wurden Chips mit folgenden Eigenschaften erhalten: I.V. = 0,62 dl/g, AA-Gehalt = 12,3 ppm, KTG = 46,1 %. In einer zweiten Kristallisationsstufe, einem Schachtkristallisator mit einer VWZ von 180 min und einer Temperatur von 215°C wurden folgende Chips erhalten: I.V. = 0,63 dl/g, AA-Gehalt = 8,8 ppm, KTG = 53,1 %. Mikrofotos dieser Chips sind in Figur 2 gezeigt. Diese Chips sind vergleichbar mit dem Eingangsmaterial der Beispiele 2 bis 4 und daher in der Tabelle aufgeführt. Sie wurden in einen Standard-SSP-Reaktor gefördert (Trärgas: Stickstoff mit Taupunkt -75 °C). Die Temperatur im SSP-Reaktor wurde auf 207,5 °C eingestellt, die Verweilzeit betrug 12 Stunden. Mikrofotos dieser Chips sind in Figur 3 gezeigt. Die Ergebnisse des Beispiels 1 werden in der Tabelle dargestellt.

In den Beispielen 2- 4 wurden Chips, die nach der Latentwärmekristallisation hergestellt wurden, eingesetzt und weiterverarbeitet.

Beispiel 2 (Variante A):

Es wurde auf die beiden Kristallisationsstufen verzichtet. Das aus der Latentwärmekristallisation kommende 140 °C warme Granulat (Mikrofotos dieser Chips siehe Figur 4), wurde über eine geeignete Fördereinrichtung ohne Zwischenlagerung

direkt in den Standard-SSP-Reaktor gefördert (Trägergas: Stickstoff mit Taupunkt -75 °C). Die Temperatur im SSP-Reaktor wurde auf 210 °C eingestellt, die Verweilzeit betrug 12 Stunden.

5 Beispiel 3 (Variante B):

Das aus der Latentwärmekristallisation kommende 140 °C warme Granulat wurde über eine geeignete Fördereinrichtung ohne Zwischenlagerung oder zwischenzeitliche Abkühlung in eine Festphasendelehydrierungsstufe (DAH) gefördert (Trägergas: Stickstoff mit Taupunkt -30 °C). Die Temperatur in der

10 Festphasendelehydrierungsstufe wurde auf 213 °C eingestellt, die Verweilzeit betrug 6,7 Stunden.

Beispiel 4 (Variante C):

Dem Schmelzestrom wurden erfindungsgemäß zu einem Zeitpunkt von 120 Sekunden
15 vor der Latentwärmekristallisation 1500 ppm eines kommerziell verfügbaren Acetaldehyd-reduzierenden Additivs der Fa. Color Matrix als Suspension zugemischt. Das von der Latentwärmekristallisation kommende 140 °C warme Granulat wurde auf ca. 50 °C abgekühlt und einer Weiterverarbeitung zu Preforms zugeführt. Vor der Preformherstellung wurde das Granulat unter den üblichen Trocknungsbedingungen
20 (170 °C, 5 Stunden) in einem Standardlufttrockner getrocknet. Es wurden keine Verklebungen festgestellt. Die Preforms wurden in einer Preformmaschine LX 160 P von Husky mit 2 Kavitäten hergestellt. Der AA-Gehalt in den Preforms betrug 7 ppm.

Tabelle:

Beispiel		1	2	3	4
Eingangsmaterial	I.V. [dl/g]	0,63	0,60	0,74	0,80
	AA [ppm]	8,8	41	43	1,0
	KTG [%]	53,1	42,0	42,0	42,0
	HOF [kJ/kg]	-	41,6	43,8	42,7
Weiterverarbeitungs- bedingungen	Variante	Vergleich (SSP- Reaktor)	A (SSP- Reaktor)	B (DAH)	C (direkt)
	VWZ [h]	12	12	6,7	0
	T [°C]	207,5	210	213	0
	Δ I.V. [dl/g]	0,19	0,20	0,06	0
Endprodukt	I.V. [dl/g]	0,80	0,80	0,80	-
	AA [ppm]	0,5	0,8	0,9	-
	KTG [%]	55,2	51,5	50,0	-
	HOF [kJ/kg]	58,6	52,0	52,0	-

Ansprüche

1. Polyester oder Copolyester, dessen Kristallisationsgrad durch ein
5 Latentwärmekristallisationsverfahren eingestellt wird, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Kristallisationsgrad von mindestens 38 % aufweist.
2. Polyester oder Copolyester nach Anspruch 1, wobei der Kristallisationsgrad 38 bis 60 %, bevorzugt 42 bis 55 % beträgt.
- 10 3. Polyester oder Copolyester nach Anspruch 1, wobei der Polyester oder Copolyester als Granulat vorliegt.
4. Polyester oder Copolyester nach Anspruch 1, wobei die an einem Lichtmikroskop im Polarisationskontrast sichtbaren Sphärolite in der äußersten Schicht der Teilchen kleiner sind als im Zentrum der Teilchen.
- 15 5. Polyester oder Copolyester nach Anspruch 1, wobei der Kristallisationsgrad im Zentrum der Teilchen gleich hoch oder höher ist wie in der äußersten Schicht der Teilchen.
6. Polyester oder Copolyester nach Anspruch 1, wobei der Acetaldehydgehalt des Polyesters oder Copolyesters zwischen 0,5 und 100 ppm, bevorzugt
20 zwischen 0,5 und 70 ppm, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 60 ppm liegt.
7. Polyester oder Copolyester nach Anspruch 1, wobei die Aufschmelzenergie („Heat of fusion“) des Polyesters < 50 kJ/kg ist.
8. Verwendung eines latentwärmekristallisierten Polyesters oder Copolyesters
25 zur Herstellung von Hohlkörpern für Behälter, insbesondere für Behälter für die Abfüllung für Lebensmittel und insbesondere für Getränkeflaschen.
9. Verwendung eines latentwärmekristallisierten Polyesters oder Copolyesters zur Festphasenpolykondensation (SSP), dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester einen Kristallisationsgrad von mehr als 38 % und einen
30 Acetaldehydgehalt zwischen 20 und 70 ppm, bevorzugt zwischen 20 und 55 ppm aufweist.
10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei der Polyester oder Copolyester vor Eintritt in die Festphasenpolykondensation (SSP) eine I.V. von mindestens 0,53 dl/g aufweist.

11. Verwendung nach Anspruch 9, wobei der Polyester oder Copolyester zwischen der Latentwärmekristallisationseinheit und der Festphasenpolykondensation (SSP) an der Oberfläche stets eine Temperatur von mindestens 100 °C, bevorzugt mindestens 115°C, besonders bevorzugt von mindestens 135°C aufweist.
5
12. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die Aufschmelzenergie („Heat of fusion“) des Granulates nach der Festphasenpolykondensation (SSP) < 60 kJ/kg, bevorzugt < 55 kJ/kg ist.
13. Verwendung eines latentwärmekristallisierten Polyesters oder Copolyesters zur Festphasendealdehydisierung (DAH), dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester einen Kristallisationsgrad von mehr als 38 % und einen Acetaldehydgehalt zwischen 20 und 100 ppm, bevorzugt zwischen 30 und 60 ppm aufweist.
10
14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei der Polyester oder Copolyester vor Eintritt in die Festphasendealdehydisierung (DAH) eine I.V. von mindestens 0,65 dl/g aufweist.
15
15. Verwendung nach Anspruch 13, wobei der Polyester oder Copolyester zwischen der Latentwärmekristallisationseinheit und der Festphasendealdehydisierung (DAH) an der Oberfläche stets eine Temperatur von mindestens 100 °C, bevorzugt mindestens 115°C, besonders bevorzugt von mindestens 135°C aufweist.
20
16. Verwendung nach Anspruch 13, wobei die Aufschmelzenergie („Heat of fusion“) des Granulates nach der Festphasendealdehydisierung (DAH) < 55 kJ/kg ist.
- 25 17. Verwendung eines latentwärmekristallisierten Polyester- oder Copolyestergranulates zur direkten Herstellung von Hohlkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass der latentwärmekristallisierte Polyester oder Copolyester beim Eintritt in die Formgebungseinheit einen Kristallisationsgrad von mehr als 38 % und einen Acetaldehydgehalt von 0,5 bis 8 ppm, bevorzugt von 0,5 bis 3 ppm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 1 ppm aufweist.
30
18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei der Polyester oder Copolyester eine I.V. von mindestens 0,68 g/dl aufweist.

19. Verwendung nach Anspruch 17, wobei der Polyester oder Copolyester ein Acetaldehyd-reduzierendes Additiv und/oder einen Thermostabilisator enthält.
20. Verwendung nach Anspruch 17, wobei die Aufschmelzenergie („Heat of fusion“) des Granulates kleiner als 50 kJ/kg ist.
21. Verfahren zur Herstellung von Granulat aus einer in einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Schmelzepolykondensationsreaktor erzeugten Polyester- oder Copolyesterschmelze mit hoher Intrinsischer Viskosität, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren eine Latentwärmekristallisationsstufe beinhaltet, aus der das Granulat mit einem Kristallisationsgrad > 38 % und einem Acetaldehydgehalt zwischen 0,5 und 100 ppm, bevorzugt zwischen 0,5 und 70 ppm, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 60 ppm austritt.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 26 April 2005 (26.04.05) eingegangen,
ursprüngliche Ansprüche 1 bis 21 durch neue Ansprüche 1 bis 17 ersetzt]

5

1, Polyester oder Copolyester mit einem Kristallisationsgrad von mindestens 38%, **dadurch gekennzeichnet**, dass sein Acetaldehydgehalt zwischen
10 0,5 und 100 ppm, bevorzugt zwischen 0,5 und 70 ppm, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 60 ppm liegt und seine Schmelzenthalpie (Aufschmelzenergie) unter 50 kJ/kg liegt.

2. Polyester oder Copolyester nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,
15 dass er nach dem Latentwärmekristallisationsverfahren erhältlich ist.

3. Polyester oder Copolyester nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die mit einem Lichtmikroskop im Polarisationskontrast sichtbaren Sphärolithe in der äußersten Schicht eines Chips kleiner sind als im Zentrum dieses
20 Chips.

4. Polyester oder Copolyester nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass er nach einer zusätzlichen Festphasenpolykondensation (SSP) nur noch einen Acetaldehydgehalt von unter 1 ppm aufweist.
25

5. Polyester oder Copolyester nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass er nach einer zusätzlichen Festphasendealdehydisierung (DAH) nur noch einen Acetaldehydgehalt von unter 1 ppm, bevorzugt unter 1ppm aufweist.
30

6. Polyester oder Copolyester nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass er nach Zusatz eines Acetaldehyd reduzierenden Additivs nur noch einen Acetaldehydgehalt von 0,5 bis 3 ppm, bevorzugt 0,5 bis 1ppm aufweist.
35

- 5 7. Polyester oder Copolyester nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass er eine intrinsische Viskosität von mindestens 0,53 dl/g aufweist.
8. Verwendung eines latentwärmekristallisierten Polyesters oder Copoly-
10 esters zur Festphasenpolykondensation (SSP), **dadurch gekennzeichnet**, dass der Polyester einen Kristallisationsgrad von mehr als 38% und einen Acetaldehydgehalt zwischen 20 und 70 ppm, bevorzugt zwischen 20 und 55 ppm aufweist.
- 15 9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei der Polyester oder Copolyester vor Eintritt in die Festphasenpolykondensation (SSP) eine I.V. von mindestens 0,53 dl/g aufweist.
10. Verwendung nach Anspruch 8, wobei der Polyester oder Copolyester
20 zwischen der Latentwärmekristallisationseinheit und der Festphasenpolykondensation (SSP) an der Oberfläche stets eine Temperatur von mindestens 100°C, bevorzugt mindestens 115°C, besonders bevorzugt von mindestens 135°C aufweist.
- 25 11. Verwendung nach Anspruch 8, wobei die Aufschmelzenergie („Heat of fusion“) des Granulates nach der Festphasenpolykondensation (SSP) <60 kJ/kg, bevorzugt <55 kJ/kg ist.
12. Verwendung eines latentwärmekristallisierten Polyester oder Copoly-
30 esters zur Festphasendealdehydisierung (DAH), **dadurch gekennzeichnet**, dass der Polyester einen Kristallisationsgrad von mehr als 38% und einen Acetaldehydgehalt zwischen 20 und 100 ppm, bevorzugt zwischen 30 und 60 ppm aufweist.
- 35 13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei der Polyester oder Copolyester vor Eintritt in die Festphasendealdehydisierung (DAH) eine I.V. von mindestens 0,65 dl/g aufweist.

5

14. Verwendung nach Anspruch 12, wobei der Polyester oder Copolyester zwischen der Latentwärmekristallisationseinheit und der Festphasendealdehydisierung (DAH) an der Oberfläche stets eine Temperatur von mindestens 100°C, bevorzugt mindestens 115°C, besonders bevorzugt von mindestens 135°C aufweist.

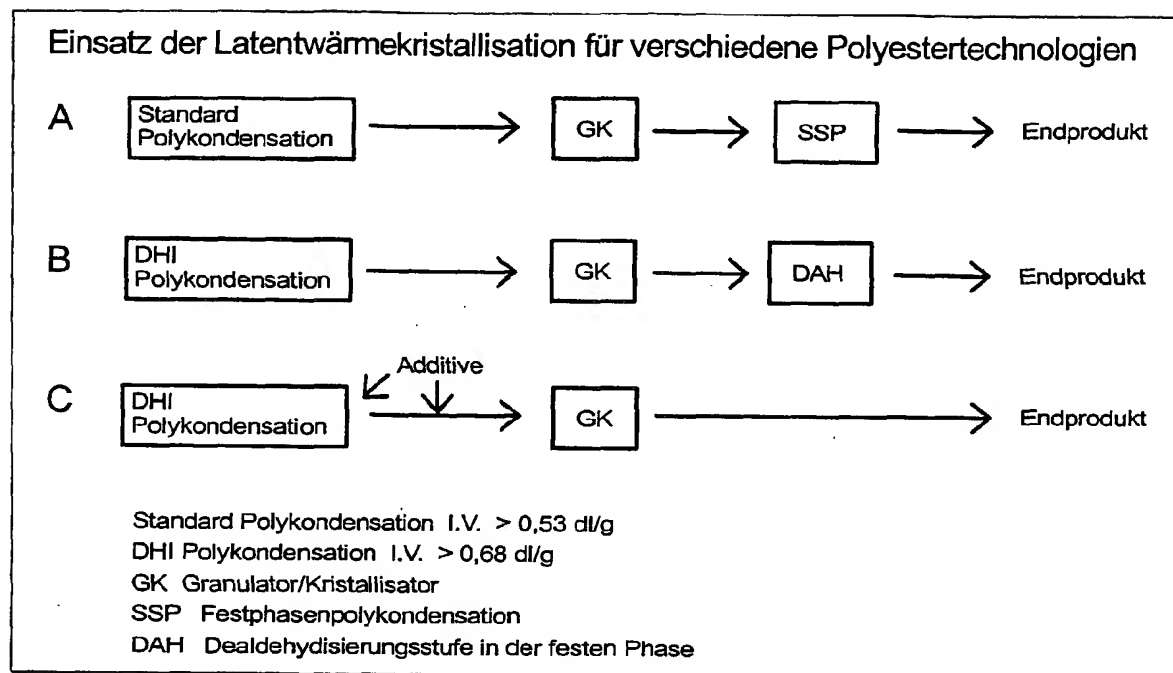
15. Verwendung nach Anspruch 12, wobei die Aufschmelzenergie („Heat of fusion“) des Granulates nach der Festphasendealdehydisierung (DAH) <55 kJ/kg ist.

15

16. Verwendung eines latentwärmekristallisierten Polyesters oder Copolyesters zur direkten Herstellung von Hohlkörpern, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Polyester oder Copolyester beim Eintritt in die Formgebungseinheit einen Kristallisationsgrad von mehr als 38%, einen Acetaldehydgehalt von 0,5 bis 3ppm, bevorzugt 0,5 bis 1 ppm sowie eine Aufschmelzenergie („Heat of fusion“) von kleiner als 50 kJ/kg aufweist.

17. Verfahren zur Herstellung von Granulat aus einer in einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Schmelzepolykondensationsreaktor erzeugten Polyester- oder Copolyesterschmelze mit hoher intrinsischer Viskosität, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren eine Latentwärmekristallisationsstufe enthält, aus der das Granulat mit einem Kristallisationsgrad >38% und einem Acetaldehydgehalt zwischen 0,5 und 100 ppm, bevorzugt zwischen 0,5 und 70 ppm, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 60 ppm austritt.

5 Fig. 1

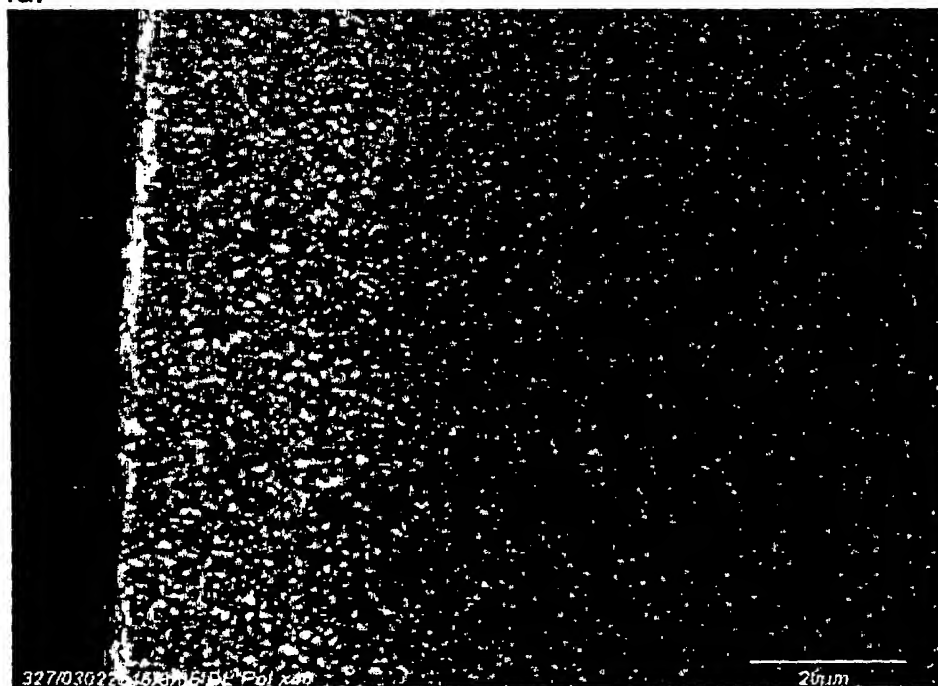


- 5 Fig. 2
Probenmitte:

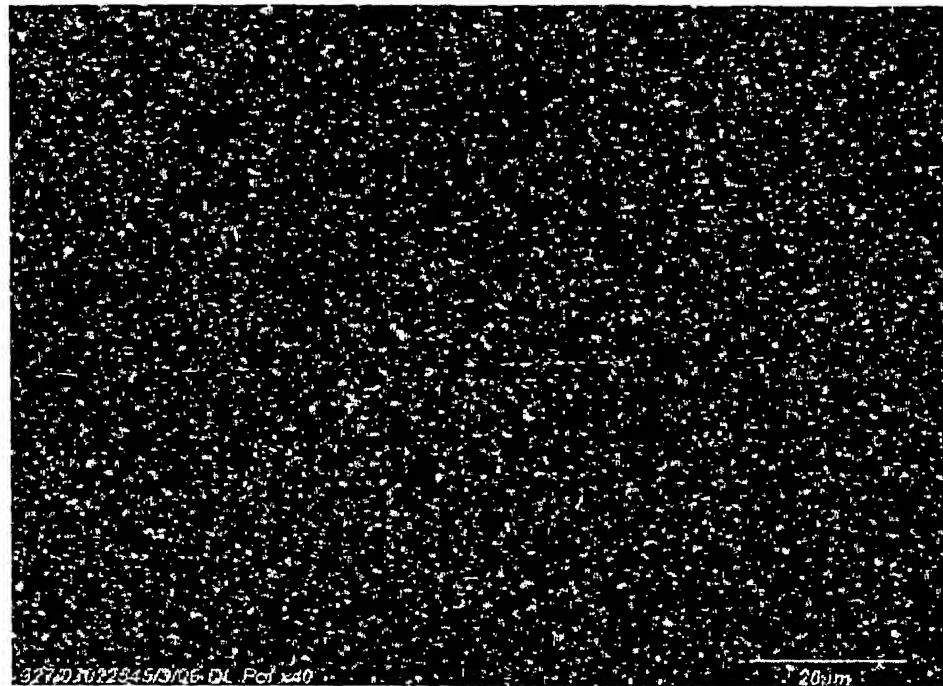


10

Probenrand:

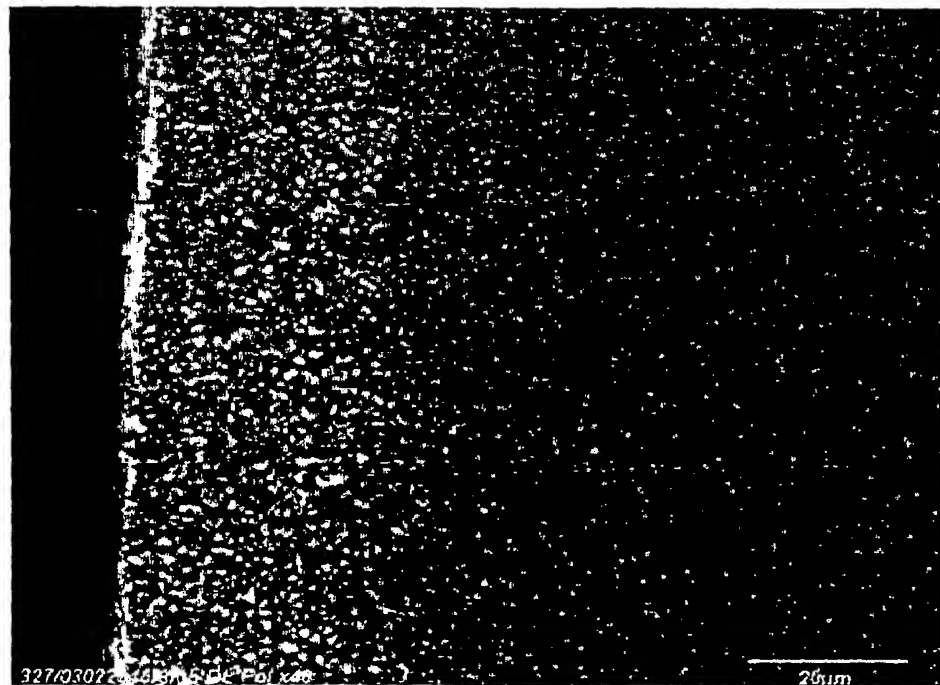


5 Fig. 3
Probenmitte:



10

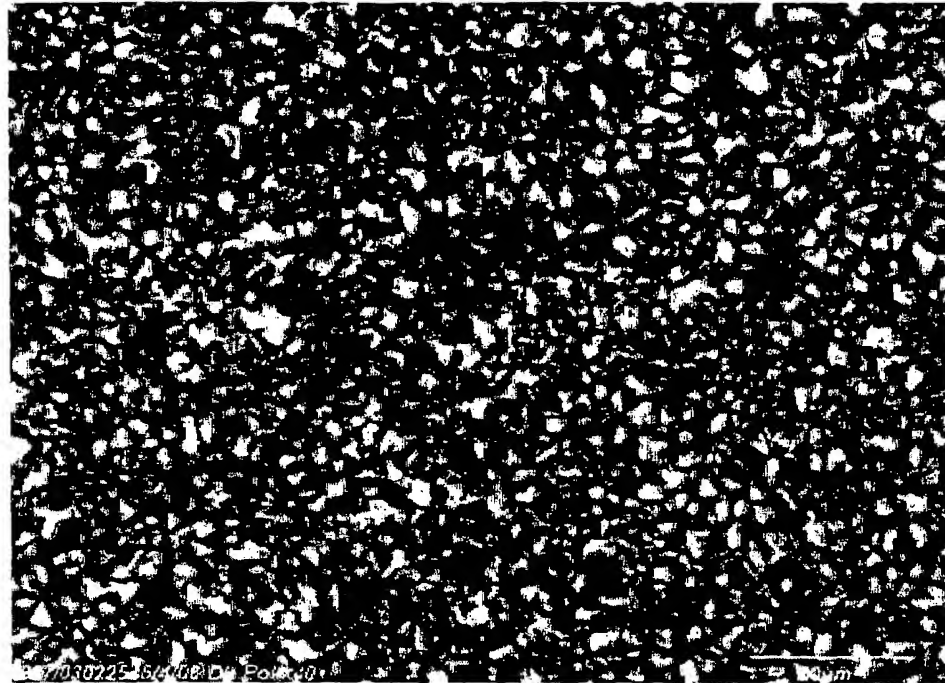
Probenrand:



8

5 Fig. 4

Probenmitte:



9

10

Probenrand:



10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/78 C08G63/80 C08G63/88 B65D1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B65D B29B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198512 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1985-071723 XP002305338 & JP 60 026026 A (TOYOCO KK) 8 February 1985 (1985-02-08) abstract</p>	17, 18, 21
X	<p>EP 0 752 302 A (SIPA SPA) 8 January 1997 (1997-01-08) page 2, line 45 - line 48 page 3, line 27 - line 43</p>	6, 17, 18
A	<p>US 5 362 844 A (KERPES HANS ET AL) 8 November 1994 (1994-11-08) column 2; claims; examples</p>	1-21
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2004

Date of mailing of the international search report

26/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Masson, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/005462

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 223 128 A (FREED WILLIAM T ET AL) 16 September 1980 (1980-09-16) column 2 column 6, line 24 - line 28; claims; examples -----	6,17,18, 21
X	EP 0 661 326 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 5 July 1995 (1995-07-05) page 8, line 11 - line 29 -----	6,17,21
A	US 6 160 085 A (ANNO SHUUJI ET AL) 12 December 2000 (2000-12-12) the whole document -----	1-21
A	US 3 860 564 A (HABERMEIER JURGEN ET AL) 14 January 1975 (1975-01-14) the whole document -----	1-21
A	US 6 461 575 B1 (CHEN YE-MON ET AL) 8 October 2002 (2002-10-08) the whole document -----	1-21
X	HARRY K. Y. & AL: "Transitions and relaxations of linear polyesters related to poly(ethylene terephthalate)" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SC, vol. 20, 1976, pages 1209-1215, XP002305336 page 1212 - page 1213; table II -----	7
X	TODA T. & AL: "Structure and molecular motion changes in poly (ethylene terephthalate) induced by annealing under dry and wet conditions" POLYMER, vol. 36, no. 4, 1995, pages 699-706, XP002305337 page 700, right-hand column; tables 1,2 -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP2004/005462

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-5, 8
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See annex PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of II.2

Claims: 1-5, 8

The current claims 1-5 and 8 are directed to a product and method defined (*inter alia*) in terms of the following parameters:

P1: the degree of crystallinity that is set by means of a latent-heat crystallization process;

P2: (claims 4-5) the distribution of spherulites or of the degree of crystallinity within the particles.

In the given context the use of these parameters necessarily appears to entail a lack of clarity within the meaning of PCT Article 6. It is impossible to compare the parameters selected by the applicant with the relevant disclosure in the prior art. This lack of clarity makes it impossible to conduct a meaningful complete search. Therefore, the search was limited to the parts of the subject matter for which a search can be carried out, namely acetaldehyde content or melting energy; claims 6, 7 and 9 to 21.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005462

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 60026026	A	08-02-1985	JP 1906917 C JP 6017466 B	24-02-1995 09-03-1994
EP 0752302	A	08-01-1997	IT PN950036 A1 EP 0752302 A1	07-01-1997 08-01-1997
US 5362844	A	08-11-1994	DE 4309227 A1	29-09-1994
US 4223128	A	16-09-1980	BR 7902798 A CA 1128694 A1 DE 2919008 A1 FR 2426059 A1 GB 2030157 A ,B IT 1113342 B JP 54149793 A MX 151944 A	27-11-1979 27-07-1982 29-11-1979 14-12-1979 02-04-1980 20-01-1986 24-11-1979 09-05-1985
EP 0661326	A	05-07-1995	CA 2139061 A1 CN 1105038 A ,B DE 69433950 D1 EP 0661326 A2 JP 3357488 B2 JP 7233252 A KR 162684 B1 US 5573820 A JP 3357489 B2 JP 7233248 A	29-06-1995 12-07-1995 23-09-2004 05-07-1995 16-12-2002 05-09-1995 15-01-1999 12-11-1996 16-12-2002 05-09-1995
US 6160085	A	12-12-2000	AU 750709 B2 AU 2693199 A JP 2000026587 A	25-07-2002 18-11-1999 25-01-2000
US 3860564	A	14-01-1975	CH 569748 A5 AR 199410 A1 AT 336281 B AT 739073 A AU 468782 B2 AU 5907873 A BE 804002 A1 CA 1012676 A1 DD 106397 A5 DE 2342431 A1 ES 418165 A1 FR 2197039 A1 GB 1429367 A IT 995215 B JP 1066802 C JP 49060396 A JP 56008851 B NL 7311640 A SE 396610 B SU 474994 A3 ZA 7305826 A	28-11-1975 30-08-1974 25-04-1977 15-08-1976 22-01-1976 13-02-1975 25-02-1974 21-06-1977 12-06-1974 07-03-1974 01-06-1976 22-03-1974 24-03-1976 10-11-1975 30-09-1981 12-06-1974 26-02-1981 27-02-1974 26-09-1977 25-06-1975 28-08-1974
US 6461575	B1	08-10-2002	AU 4922800 A CA 2372528 A1 CN 1144833 T WO 0068294 A1	21-11-2000 16-11-2000 07-04-2004 16-11-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005462

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6461575	B1	EP 1177235 A1	06-02-2002
		ID 30546 A	20-12-2001
		JP 2002544303 T	24-12-2002
		TR 200103226 T2	22-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005462

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G63/78 C08G63/80 C08G63/88 B65D1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B65D B29B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198512 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1985-071723 XP002305338 & JP 60 026026 A (TOYOBO KK) 8. Februar 1985 (1985-02-08) Zusammenfassung</p>	17, 18, 21
X	<p>EP 0 752 302 A (SIPA SPA) 8. Januar 1997 (1997-01-08) Seite 2, Zeile 45 - Zeile 48 Seite 3, Zeile 27 - Zeile 43</p>	6, 17, 18
A	<p>US 5 362 844 A (KERPES HANS ET AL) 8. November 1994 (1994-11-08) Spalte 2; Ansprüche; Beispiele</p>	1-21
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Masson, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005462

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 223 128 A (FREED WILLIAM T ET AL) 16. September 1980 (1980-09-16) Spalte 2 Spalte 6, Zeile 24 - Zeile 28; Ansprüche; Beispiele -----	6,17,18, 21
X	EP 0 661 326 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 5. Juli 1995 (1995-07-05) Seite 8, Zeile 11 - Zeile 29 -----	6,17,21
A	US 6 160 085 A (ANNO SHUJI ET AL) 12. Dezember 2000 (2000-12-12) das ganze Dokument -----	1-21
A	US 3 860 564 A (HABERMEIER JURGEN ET AL) 14. Januar 1975 (1975-01-14) das ganze Dokument -----	1-21
A	US 6 461 575 B1 (CHEN YE-MON ET AL) 8. Oktober 2002 (2002-10-08) das ganze Dokument -----	1-21
X	HARRY K. Y. & AL: "Transitions and relaxations of linear polyesters related to poly(ethylene terephthalate)" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SC, Bd. 20, 1976, Seiten 1209-1215, XP002305336 Seite 1212 - Seite 1213; Tabelle II -----	7
X	TODA T. & AL: "Structure and molecular motion changes in poly (ethylene terephthalate) induced by annealing under dry and wet conditions" POLYMER, Bd. 36, Nr. 4, 1995, Seiten 699-706, XP002305337 Seite 700, rechte Spalte; Tabellen 1,2 -----	7

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. 1-5, 8
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/SA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-5,8

Die geltenden Patentansprüche 1 bis 5 und 8 sind auf ein Produkt und Verfahren gerichtet, das (u.a.) mittels folgender Parameter definiert wird:

P1: Der Kristallisationsgrad, der durch ein Latentwärmekristallisationsverfahren eingestellt wird;

P2 : (Ansprüche 4-5) die Verteilung der Sphärolithen oder des Kristallisationsgrads innerhalb der Teilchen.

Die Verwendung dieser Parameter muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Artikels 6 PCT erscheinen. Es ist unmöglich, die vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, dass eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich ist. Daher wurde die Recherche beschränkt auf die Teile des Gegenstandes, für die eine Recherche durchgeführt werden kann, nämlich (Acetaldehydgehalt oder Aufschmelzenergie; Ansprüche 6,7 und 9 bis 21.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005462

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 60026026	A	08-02-1985	JP 1906917 C JP 6017466 B	24-02-1995 09-03-1994
EP 0752302	A	08-01-1997	IT PN950036 A1 EP 0752302 A1	07-01-1997 08-01-1997
US 5362844	A	08-11-1994	DE 4309227 A1	29-09-1994
US 4223128	A	16-09-1980	BR 7902798 A CA 1128694 A1 DE 2919008 A1 FR 2426059 A1 GB 2030157 A ,B IT 1113342 B JP 54149793 A MX 151944 A	27-11-1979 27-07-1982 29-11-1979 14-12-1979 02-04-1980 20-01-1986 24-11-1979 09-05-1985
EP 0661326	A	05-07-1995	CA 2139061 A1 CN 1105038 A ,B DE 69433950 D1 EP 0661326 A2 JP 3357488 B2 JP 7233252 A KR 162684 B1 US 5573820 A JP 3357489 B2 JP 7233248 A	29-06-1995 12-07-1995 23-09-2004 05-07-1995 16-12-2002 05-09-1995 15-01-1999 12-11-1996 16-12-2002 05-09-1995
US 6160085	A	12-12-2000	AU 750709 B2 AU 2693199 A JP 2000026587 A	25-07-2002 18-11-1999 25-01-2000
US 3860564	A	14-01-1975	CH 569748 A5 AR 199410 A1 AT 336281 B AT 739073 A AU 468782 B2 AU 5907873 A BE 804002 A1 CA 1012676 A1 DD 106397 A5 DE 2342431 A1 ES 418165 A1 FR 2197039 A1 GB 1429367 A IT 995215 B JP 1066802 C JP 49060396 A JP 56008851 B NL 7311640 A SE 396610 B SU 474994 A3 ZA 7305826 A	28-11-1975 30-08-1974 25-04-1977 15-08-1976 22-01-1976 13-02-1975 25-02-1974 21-06-1977 12-06-1974 07-03-1974 01-06-1976 22-03-1974 24-03-1976 10-11-1975 30-09-1981 12-06-1974 26-02-1981 27-02-1974 26-09-1977 25-06-1975 28-08-1974
US 6461575	B1	08-10-2002	AU 4922800 A CA 2372528 A1 CN 1144833 T WO 0068294 A1	21-11-2000 16-11-2000 07-04-2004 16-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005462

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6461575	B1	EP 1177235 A1	06-02-2002
		ID 30546 A	20-12-2001
		JP 2002544303 T	24-12-2002
		TR 200103226 T2	22-04-2002
